

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-108119

(43)Date of publication of application : 25.04.1989

(51)Int.CI.

C01F 17/00
B01D 11/04
B01D 15/08

(21)Application number : 62-264219

(71)Applicant : SANKI ENG KK

(22)Date of filing : 19.10.1987

(72)Inventor : AKIBA KENICHI

ARAKI NAGAO

NUNOGAKI YOSHIAKI

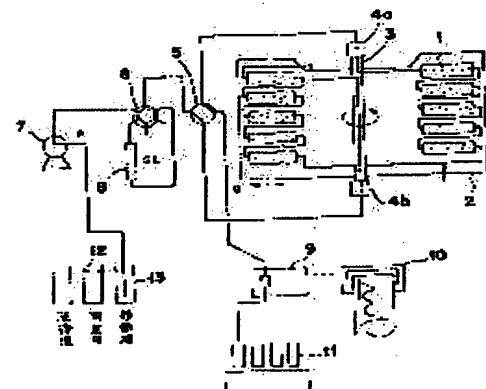
MURAYAMA WATARU

(54) PURIFICATION OF RARE-EARTH ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate and purify rare-earth elements having close atomic numbers in high purity, by introducing a solution containing rare-earth elements while continuously supplying an acidic aqueous solvent to a specific stationary phase and subjecting the solution to centrifugal liquid-liquid partition chromatography.

CONSTITUTION: A chelate extractant in a stationary phase liquid tank 12 is dissolved in an organic solvent, supplied with a pump 7 through a six-way valve 6 and a four-way valve 5 and filled as a stationary phase in a partition cell 1 of centrifugal liquid-liquid partition chromatography and the rotor 2 is rotated at 500W2,000rpm by driving a driving shaft 3. An acidic aqueous solvent is supplied as a mobile phase from a mobile phase liquid tank 13 through the pump 7 and the valves 6, 5 to the partition cell 1. At the same time, a liquid containing rare-earth element is introduced into the mobile phase from a specimen-injection device 8, transferred to the partition cell 1 via a liquid feeding and discharging joint 4b and the driving shaft 3 and mixed under stirring. The rare-earth elements are partitioned in the stationary phase in mutually separated state, eluted with the acidic aqueous solvent and collected and recovered in a fraction collector 11 via a monitor 9.



- [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-108119

⑬ Int.Cl.

C 01 F 17/00
B 01 D 11/04
15/08

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)4月25日

J-6939-4G
B-2126-4D
6953-4D

審査請求 有

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 希土類元素の精製方法

⑯ 特 願 昭62-264219

⑯ 出 願 昭62(1987)10月19日

⑰ 発明者 秋葉 健一 宮城県泉市泉が丘2丁目18番10号
 ⑰ 発明者 荒木 長男 島根県松江市西持田町135-2 合同宿舎持田住宅2-301
 ⑰ 発明者 布垣 義明 京都府長岡市河陽が丘2丁目6番8号
 ⑰ 発明者 村山 弥 京都府長岡市八条が丘2-5 15-502
 ⑰ 出願人 三鬼エンヂニアリング 京都府長岡市今里2丁目16番10号
 株式会社
 ⑯ 代理人 弁理士 青山 葦 外2名

明細書

1. 発明の名称

希土類元素の精製方法

2. 特許請求の範囲

(1) 相互に2相に分離する2種の溶媒に対する分配係数の差により希土類元素を分離精製する方法において、キレート抽出剤を溶解した有機溶媒を固定相、酸性水系溶媒を移動相とし、酸性水系溶媒を固定相に連続的に送給しつつ希土類元素含有液を移動相に注入して遠心液々分配クロマトグラフィーにより希土類元素を固定相に分配して相互に分離させた後、該希土類元素を連続的に送給される前記酸性水系溶媒に溶出させて回収することを特徴とする希土類元素の精製方法。

(2) 前記酸性水系溶媒が無機酸および有機酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸を含有する特許請求の範囲第1項記載の方法。

(3) 前記無機酸が塩酸、硝酸、硫酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸である特許請求の範囲第2項記載の方法。

(4) 前記有機酸が酢酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、酒石酸、修酸、フタル酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸である特許請求の範囲第2項記載の方法。

(5) 前記酸性水系溶媒中の酸濃度が0.5 mol/1以下である特許請求の範囲第1項～第4項のいづれか一項記載の方法。

(6) 前記酸性水系溶媒中の酸濃度が一定である特許請求の範囲第5項記載の方法。

(7) 前記酸性水系溶媒中の酸濃度が段階的に、または連続的に変化する特許請求の範囲第5項記載の方法。

(8) 前記キレート抽出剤が有機磷酸エステル系キレート抽出剤である特許請求の範囲第1項～第7項のいづれか一項記載の方法。

(9) 前記有機磷酸エステル系キレート抽出剤が2-エチルヘキシルホスホン酸、ジ(2-エチルヘキシル)ホスホン酸、トリプチル磷酸エステルからなる群から選ばれた一種である特許請求の範囲第6項記載の方法。

(10) 前記有機磷酸エステル系キレート抽出剤の濃度が0.001~0.2mol/lの範囲内である特許請求の範囲第8項または第9項記載の方法。

(11) 有機溶媒が炭化水素系溶媒、塩素化炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒からなる群から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第1項~第10項のいづれか一項記載の方法。

(12) 前記炭化水素系溶媒がベンタノン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、ケロシンからなる群から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第11項記載の方法。

(13) 前記塩化炭化水素系溶媒がクロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、テトラクロルエタンからなる群から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第11項記載の方法。

(14) 前記芳香族炭化水素系溶媒がベンゼン、トルエンおよびキシレンからなる群から選ばれた少なくとも一種である特許請求の範囲第11項記載の方法。

しかしながら、前記方法はいづれも先端技術分野で要望される多種類の高純度希土類元素を製造するには十分であるとは言えないのが現状である。特に、樹脂吸着法では、原子番号が接近し化学的性質が類似した元素同士を相互に分離するには、極めて精密に設計された樹脂の使用と高度の操作技術を必要とし工業的に実施するには有利な方法とは言えず、しかも、樹脂の吸着容量が小さいため工業的に実施するには高価な樹脂を大量に必要であるという問題もある。他方、ミキサー・アンド・セトラー型向流抽出装置等を使用する溶媒抽出法では、抽出装置の段数が少ないため高純度の精密分離の目的には適しておらず、また、希土類元素がキレート抽出剤を含む有機溶媒で抽出されてくるため、有機溶媒相から水相への逆抽出工程(ストリッピング工程)と、有機溶媒相からキレート抽出剤の回収工程であるという問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、前記問題点を解決する手段として、相互に2相に分離する2種の溶媒に対する分配係

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は希土類元素の精製方法、特に、原子番号の近接した希土類元素をも高純度で分離精製することができる希土類元素の精製方法に関する。

(従来の技術)

一般に、希土類元素は、電気通信、計測、情報機器、精密機器、医療機器等の先端技術分野において磁性体、半導体、蛍光体、光学ガラス、磁気センサー、超伝導材料の材料として使用されているが、最近では、高純度希土類元素に対する需要が増大してきている。

通常、希土類元素の精製方法としては、鉱石を硫酸、塩酸、硝酸等の鉱酸に溶解させ、イオン交換樹脂、キレート樹脂に吸着させた後、該キレート樹脂から希土類元素イオンを順次溶出させて元素相互の分離を行なう樹脂吸着法、あるいはキレート抽出剤を含む有機溶媒による溶媒抽出法が知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

既に述べた如き、希土類元素を分離精製する方法において、キレート抽出剤を溶解した有機溶媒を固定相、酸性水系溶媒を移動相とし、酸性水系溶媒を固定相に連続的に送給しつつ希土類元素含有液を移動相に注入して遠心液々分配クロマトグラフィーにより希土類元素を固定相に分配して相互に分離させた後、該希土類元素を連続的に送給される前記酸性水系溶媒に溶出させて回収することを特徴とする希土類元素の精製方法を提供するものである。

前記移動相を構成する水系溶媒としては、通常、無機酸および有機酸からなる群から選ばれた少なくとも一種の酸を含有する水溶液が使用されるが、水と水溶性溶媒との混合溶媒、例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール類と水との混合溶媒、エチレングリコールなどのグリコール類と水との混合溶媒、あるいはアセトニトリル、ジメチルホルムアミドと水との混合溶媒などを使用しても良い。

前記無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸等の鉱

酸が、また、有機酸としては、酢酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸、酒石酸、修酸、フタル酸などがそれぞれ代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。

前記酸性水系溶媒中の酸濃度は0.5 mol/l以下含有させるのが好適である。この水系溶媒中の酸濃度は、前記濃度範囲で一定に維持してもよく、また、前記濃度範囲で段階的にもしくは連続的に変化させるようにしても良い。

固定相を構成する有機溶媒としては、炭化水素系溶媒、塩素化炭化水素系溶媒および芳香族炭化水素系溶媒が採用されるが、これらは単独で、あるいは混合して使用することができる。前記炭化水素系溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、ケロシンなどが、また、前記塩化炭化水素系溶媒としては、例えば、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロルエタン、トリクロルエタン、テトラクロルエタンなど、さらに、前記芳香族炭化水素系溶

3と、該駆動軸3を介して分配セル1の内外に固定相液および移動相液を供給もしくは排出する給排液用ロータリジョイント4a;4bと、液体の流动方向を切り替える4方弁5及び6方弁6と、移動相液または固定相液を供給するポンプ7と、6方弁6に接続されポンプ7から送出される移動相液に試料を注入する試料注入器8と、分配セル1から送出される移動相液中の成分を検出する紫外線または可視光線吸収モニター9と、その検出値を記録するレコーダ10と、モニター9を経て送出される移動相液を分取するフラクションコレクタ11とから構成されている。

分配セル1は、例えば、第2図に示されるように、カラムカートリッジを構成する分配セルプレート12の片側表面に形成された矩形状もしくは半円形状の断面形状を有する溝13により形成され、各溝13は、溝間に形成される流路14によって、その一端側を次位の溝14の他端に接続されている。なお、前記カラムカートリッジはシールプレートもしくは隣接する分配セルプレート12

媒としては、例えば、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどがそれぞれ代表的なものとして挙げられるが、これらに限定されるものではない。

また、前記キレート抽出剤としては、2-エチルヘキシルホスホン酸、ジ(2-エチルヘキシル)ホスホン酸、トリプチル磷酸エステル等の有機磷酸エステル系キレート抽出剤が好適である。これらの有機磷酸エステル系キレート抽出剤は、0.001~0.2 mol/lのモル濃度の範囲で有機溶媒に含有させるのが好ましい。これはキレート抽出剤のモル濃度が0.001 mol/l未満では、十分な分離効果が得られず、0.2 mol/lを越えると、分離効果が飽和するからである。

本発明方法は、例えば、特開昭62-9270号公報にて公知の遠心液々分配クロマトグラフ装置を用いて実施することができる。この遠心液々分配クロマトグラフ装置は、基本的には、第1図に示すように、相互に直列接続され放射状に配設された複数の分配セル1と、該分配セル1を支持するロータ2と、該ロータ2を回転させる駆動軸

で溝形成面を閉鎖した複数の分配セルプレート12を放射状に配設し、要すれば、スペーサを介在させて一体化することにより構成される。

使用に際しては、まず、固定相液タンク12に用意されたキレート抽出剤を溶解した有機溶媒をポンプ7で送給し、分配セル1内に固定相として充填した後、駆動手段により駆動軸3を駆動し、ロータ2を所定の回転速度(通常、500~2000 rpmに設定される。)で回転させながら、ポンプ7で水系溶媒を移動相液タンク13から分配セル1へ送給する。この時、6方弁は図示の状態から反時計方向に60度回転させた状態にセットされている。

水系溶媒は、6方弁を流动する過程で試料液注入器により、希土類元素を含有する試料液を注入され、該試料液と混合されつつ、配管、給排液ジョイント4bおよび駆動軸を経て初段の分配セル1に送給される。初段の分配セル1に流入した水系溶媒は、ロータ2の回転により保持される固定相中を微細な液滴となって移動しつつ、混合搅拌さ

れ、初段の分配セル1から次段の分配セル1に送給され、以後同様な動作を繰り返すが、水系溶媒が固定相中を微細な液滴となって移動する間に、水系溶媒に注入された試料中の各希土類元素は、固定相と移動相との間の連続多段液々分配平衡常数の差により固定相に分配され、最終段の分配セル1を出た水系溶媒はロータリジョイント4aから4方弁を通り、吸収モニター8を経て系外へ排出される。

所定量の試料液を水系溶媒中に注入した後、6方弁を時計回りに60度回転させて流路が図示の状態に切り替えられ、水系溶媒のみが分配セル1に連続的に送給される。水系溶媒が各分配セル1を移動する過程で、固定相と移動相との間の連続多段液々分配平衡常数の差により希土類元素が相互に分離され、水系溶媒中に溶出した希土類元素がモニターで検出され、それに応じてフラクションコレクターで分取して回収することにより精製される。

この分離精製工程時の移動相と固定相に対する

ジスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテシウム(Lu)等のランタノイド、アクチノイド系元素が含まれ、これらの元素は、通常、移動相と同じ水系溶媒にイオンの形態で含有させて、移動相中に注入される。

(実施例1)

第1図に示す構造の遠心液々分配クトマトグラフ装置を用い、0.1モル濃度のジ(2-エチルヘキシル)ホスホン酸を含有するヘキサンを各分配セル中に充填した後、0.14Nの塩酸を水系溶媒として、1400 rpmの回転速度で回転するロータに保持された分配セルに連続的に送給しながら、該水系溶媒中に、ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、サマリウム(Sm)を含む水溶液を所定量注入した後、前記水系溶媒のみを送給し続け、分離精製を行った。その結果を第3図Aに示す。

また、水系溶媒である塩酸の濃度を0.12N、0.07N、0.06N、0.05N、0.04Nに

分配係数は、有機溶媒および水系溶媒の種類、酸およびキレート抽出剤の濃度、共存する希土類元素の種類および含有量等により異なるが、キレート抽出剤を含む有機溶媒を固定相、無機酸または有機酸を含む水系溶媒を移動相とした場合、移動相/固定相間の分配平衡常数(移動相中の分配平衡濃度/固定相中の分配平衡濃度)は希土類元素の原子番号が小さいほど大きな値となり、原子番号の小さい希土類元素から逐次溶出し、分離回収される。

また、分離精製中、酸濃度を一定に維持しておくと、特定の希土類元素のみを精製分離できるが、酸濃度を段階的にあるいは連続的に変化させると、より多くの種類の希土類元素を精製分離することができる。

本発明方法の対象となる希土類元素には、スカンジウム(Sc)、イットリウム(Y)、ランタン(La)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメシウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、

それぞれ変えて分離精製を行ったところ、第3図B~Fに示す結果が得られた。

第3図の結果から明らかなように、酸濃度が一定で高濃度の水系溶媒を移動相として使用すると、原子番号の大きな希土類元素を原子番号の小さな順に高純度で分離精製でき(第3図A、B)、また、酸濃度を段階的に、あるいは連続的に低くしていくと、酸濃度に応じた希土類元素を連続的に分離、精製することができる。さらに、原子番号が隣合った元素が含有されていても、例えば、ランタン(La)とセリウム(Ce)、セリウム(Ce)とプラセオジウム(Pr)、あるいはプラセオジウム(Pr)とネオジウム(Nd)のように原子番号が隣あった元素が共存していても、酸濃度を適切に設定することにより高純度で分離、精製することができる(第3図E、F)。

(実施例2)

実施例1において、移動相に注入する試料液としてサマリウム(Sm)とユーロビウム(Eu)を含有する水溶液を用い、水系溶媒である塩酸の濃度を

0.15 N、0.03 Nにそれぞれ設定して、同条件下で行ったところ、第4図A、Bに示す結果が得られた。

(実施例3)

(P C - 88 A)を0.02 M溶解させたケロシンを固定相とし、エチレングリコール20 Vol%、残部水からなる混合溶媒に0.1 Mジクロロ酢酸-ジクロロ酢酸ナトリウムを添加してpHを1.88に調整したものを移動相として用い、0.001 MのSrイオンと0.0015 MのEuイオンを含む混合溶媒1 mlを注入して、下記条件下で分離精製したところ、第5図に示す結果が得られた。

カートリッジ数：12

ロータ回転数：800 rpm

温度：55度

送給圧力：4.5 kg/cm²

第5図から明らかなように、本発明方法によれば、比較的分配セル数が少なくとも、原子番号が隣合った元素をほぼ完全に分離することができる。なお、カラムカートリッジ数、従って、分配セル

の数を増大させることにより高純度の希土類元素に分離することができる。

(発明の効果)

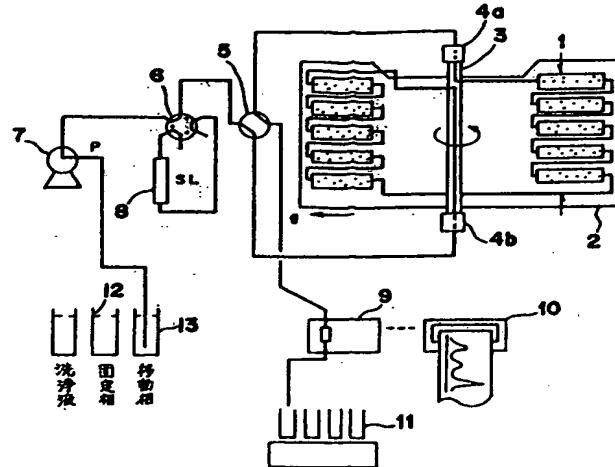
以上説明したように、本発明によれば、簡単な操作で、安価な材料を用いて希土類元素を効率良く分離精製することができ、しかも、原子番号の隣あった元素が共存していても高精度で分離精製できる。また、試料液の注入と分離精製とを交互に行なうことによって連続的な操作を行なうことができ、高純度の希土類元素を工業的に分離精製することができるなど優れた効果が得られる。

4. 図面の簡単な説明

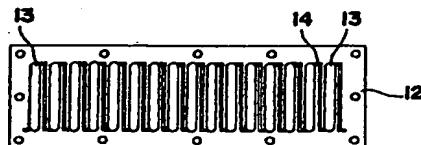
第1図は本発明方法の実施に使用する遠心液分配クロマトグラフ装置の説明図、第2図は第1図の装置における分配セルを構成する分配セルブレードの側面、第3図～第5図は本発明の実施例に於けるクロマトグラムを示すグラフである。

1～分配セル、2～ロータ、3～駆動軸、4a、4b～給排液用ロータリジョイント、8～試料注入器。

第1図

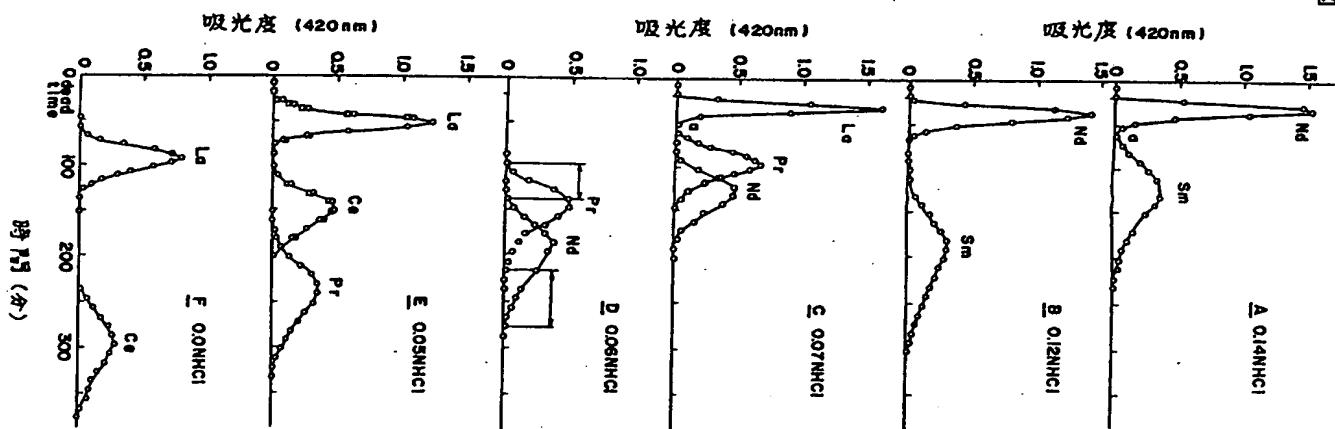


第2図



BEST AVAILABLE COPY

第3図



A 0.14M HCl

B 0.12M HCl

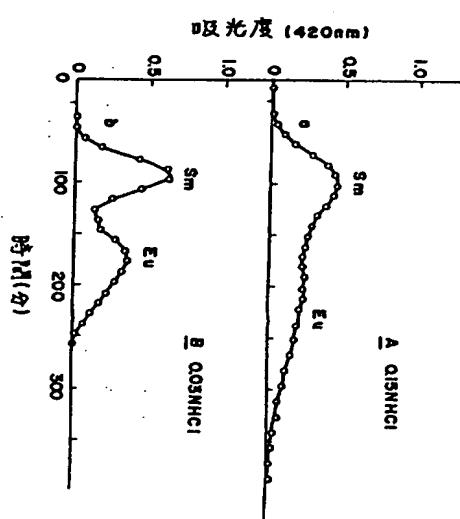
C 0.08M HCl

D 0.05M HCl

E 0.03M HCl

F 0.01M HCl

第4図



a 0.05M HCl

b 0.05M HCl

第5図

